

УДК 661.566: 66.097.3

С.І. АВИНА, мол. наук. співроб., НТУ «ХПІ»,
А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
Г.В. МИКИША, мол. наук. співроб., НТУ «ХПІ»

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОКИСНЕННЯ АМІАКУ ПІД ТИСКОМ

В статті досліджено в лабораторних умовах процес окиснення аміаку киснем повітря під тиском 0,716 МПа в залежності від лінійної швидкості газового потоку, часу контактування та кількості платиноїдних сіток в реакторі. Встановлені кінетичні залежності ступеня конверсії аміаку від лінійної швидкості газового потоку та часу контактування реагентів.

В статье исследовано в лабораторных условиях процесс окисающего аммиака кислородом воздуха под давлением 0,716 МПа в зависимости от линейной скорости газового потока, времени контактирования и количества платиноидных сеток в реакторе. Установленные кинетические зависимости степени конверсии аммиака от линейной скорости газового потока и времени контактирования реагентов.

In the article was researched in the laboratory conditions the process of oxidation of ammonia by air oxygen under pressure 0,716 MPa depending on the linear velocity of gas flow, time and number of contacting platinum mesh reactor. The kinetic dependences of the conversion of ammonia linear velocity of gas flow and time of contacting of reagents was find.

В усіх індустріально розвинутих країнах світу нітратна промисловість, на сьогоднішній день, є однією із провідних галузей, яка невпинно розвивається та удосконалюється. Відомо, що в теперішній час практично єдиним промисловим способом отримання нітратної кислоти є контактне окиснення аміаку киснем повітря з наступним поглинанням отриманих оксидів нітрогену водою [1 – 2]. В процесі каталітичного окиснення аміаку до оксиду нітрогену II використовують каталізаторні сітки на основі металів платинової групи (платина, паладій, родій) [3].

Нами були проведені кінетичні дослідження процесу окиснення аміаку в оксид нітрогену (II) на в'язаному платиноїдному каталізаторі (95 % – Pt, 5 % – Rh). В даній роботі усі лабораторні дослідження проводились проточним методом на укрупненій лабораторній установці, яка дозволяє моделювати промислові умови під тиском 0,716 МПа. Концентрацією аміаку при всіх дослідження складала 10,5 – 10,8 об. %, температура процесу 1143 – 1193 К.

Ступінь конверсії аміаку вивчали в залежності від:

- лінійної швидкості газового потоку, м/с: 1 – 3 – 5 – 7;
- кількості сіток, шт.: 4 – 6 – 8 – 10 – 12 – 14;
- часу контактування, $\tau \cdot 10^{-4}$ с: 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0.

Окиснення аміаку являється одним із швидкопротекаючих і селективних каталітичних процесів, який протікає близько до швидкості вибуху. Ступінь перетворення аміаку в оксид нітрогену залежить від часу перебування аміачно-повітряної суміші (АПС) в зоні каталізатора [4].

На рис. 1 наведено вихід оксиду нітрогену (II) в залежності від часу контактування та лінійної швидкості при температурі 1173 К.

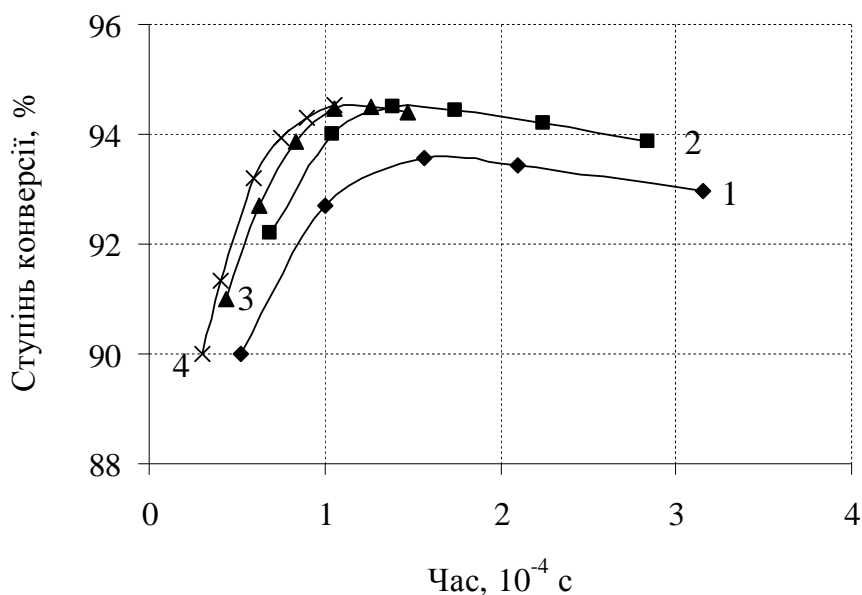


Рис. 1. Залежність ступеня конверсії аміаку від часу контактування.
 $T=1173$ К. Лінійна швидкість, м/с: 1 – 1, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7.

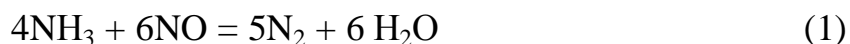
Отримані експериментальні дані свідчать про те, що при зміні часу контактування АПС з каталізатором вихід оксиду нітрогену проходить через максимум. Найвищому ступеню конверсії відповідає оптимальний час контактування, що знаходиться в межах $1,0 - 1,5 \cdot 10^{-4}$ с.

При малих швидкостях та високих температурах можливо передчасне перетворення аміаку до елементарного нітрогену або закису азоту (N_2O) з участю стінок реактора, які ініціюють цей процес. Можлива і зворотна дифузія продуктів реакції, яка створює сприятливі умови для протікання реакції, в ході якої утворюється нітроген.

Із збільшенням швидкості газового потоку ступінь конверсії спочатку збільшується внаслідок зменшення часу перебування суміші в зоні високої

температури, при цьому збільшується швидкість доступності кисню до поверхні каталізатора та прискорюється десорбція продуктів реакції, але збільшення швидкості доступу аміаку до поверхні каталізатора не впливає на вихід оксиду нітрогену тому, що активні центри каталізатора заняті адсорбованим киснем, що виключає можливість окиснення аміаку до елементарного нітрогену.

Подальше зростання швидкості подачі аміачно-повітряної суміші, тобто зменшення часу контактування по зрівнянню з оптимальним призводить до зниження ступеня перетворення аміаку в оксид нітрогену за рахунок проскакування його через сітчастий каталізатор та взаємодії в об'ємі за каталізатором із продуктом реакції – оксидом нітрогеном [5].



Як відомо, реакція окиснення аміаку протікає у зовнішньодифузійній області, тому лінійна швидкість газового потоку при постійному часі контактування оказує суттєвий вплив на цей процес (рис. 2) особисто, при малому часі контактування.

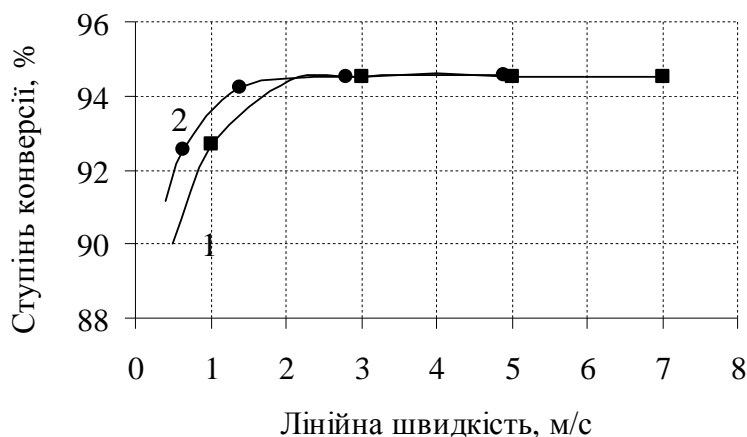


Рис. 2. Залежність ступеня конверсії аміаку від лінійної швидкості.
Час контактування, 10^4 с: 1 – 1, 2 – 1,5.

Так збільшення швидкості з 1 до 7 м/с при часі контактування $1,5 \cdot 10^{-4}$ с підвищує вихід оксиду нітрогену (II) з 91 до 94,5 об. %.

Зовнішньодифузійне гальмування поліпшує вибірковість процесу по оксиду нітрогену (II) внаслідок більш сильного уповільнення швидкості окиснення NH_3 в N_2 по зрівнянню зі швидкістю окиснення NH_3 в NO .

Але, при малих коефіцієнтах обміну між компонентами газового потоку і поверхнею каталізатора відбувається накопичування оксиду нітрогену (II), завдяки малої швидкості його десорбції, взаємодії з адсорбованим аміаком при малому часі контактування, або часткового розкладання при великому часі контактування. Збільшення лінійної швидкості сприяє оптимальному обміну оксиду нітрогену (II) з поверхнею каталізатора та газовим потоком, збільшує його десорбцію та пригнічує протікання реакції утворення нітрогену.

Аналіз отриманих кінетичних даних, необхідність зовнішньодифузійного гальмування показує на можливість проведення процесу окиснення аміаку при високих лінійних швидкостях 2 – 8 м/с.

В промислових реакторах лінійна швидкість газового потоку підтримують в межах 3 – 5 м/с при тиску 0,5 – 0,8 МПа. Це обмеження зв'язано із зростаючими втратами платиноїдів при збільшенні лінійної швидкості та необхідності встановлювати ефективну очистку аміаку та повітря для видалення різного роду домішок, які отруюють каталізатор, що збільшують його втрати та знижують вихід оксиду нітрогену (II). Але це не являється механізмом впливу лінійної швидкості газового потоку, а є елементами технології нітратної кислоти.

Таким чином, отримані кінетичні закономірності дозволяють визначити оптимальний вихід оксид нітрогену (II). Для забезпечення його максимального виходу при окисненні аміаку під тиском необхідно проводити процес при оптимальних часі контактування та лінійній швидкості газового потоку, збільшених температурах. Знаходження оптимальних технологічних режимів процесу окиснення аміаку під тиском зв'язано з проведенням техніко-економічного аналізу з урахуванням отриманих кінетичних залежностей.

Список літератури: 1. Товажнянський Л.Л.. Технологія зв'язаного азоту / [Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лобойко, Г.І. Гринь та ін.]; под. ред. О.Я. Лобойко. – Х.: НТУ «ХП», 2007. – 536 с. 2. Караваев М.М. Каталитическое окисление аммиака / М.М. Караваев, А.П. Засорин, Н.Ф. Клещев. – М.: Химия, 1983. – 232 с. 3. Gorywoda M.W. Warp knitted catalyst gauzes / M.W. Gorywoda, D.E Lupton // Nitrogen. – 1994. – № 209. – Р. 39 – 44. 4. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / [Под. ред. В.М. Олевского]. – М.: Химия, 1985. – 400 с. 5. Лобойко А.Я. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ / [А.Я. Лобойко, В.В. Кутовой, А.С. Савенков и др.]; под ред. А.Я. Лобойко. – Х.: Основа, 1993. – 216 с.

Надійшла до редколегії 15.04.11